

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-173137

(43)Date of publication of application : 09.07.1996

(51)Int. Cl. C12H 1/02
C01B 33/14

(21)Application number : 05-316605 (71)Applicant : FUJI SILYSIA CHEM LTD
KIRIN BREWERY CO LTD

(22)Date of filing : 20.12.1994 (72)inventor : ITO MUTSUHIRO
YAMAMOTO SHINJI
OKADA AKIHIKO
ISHIWATARI YOSHIOISA

(54) SILICA GEL FOR STABILIZATION TREATMENT OF BEER, PRODUCTION THEREOF AND STABILIZATION TREATMENT OF BEER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing silica gel, having high effect for preventing cloudiness of beer and a method for carrying out stabilizing treatment of beer.
CONSTITUTION: This silica gel is baked at 400-800° C for 10sec to 10hr and has 700-1000m²/g specific surface area, 1.1-1.6ml/g pore volume and 6-10nm average pore diameter and extremely high adsorbing ability per unit weight. The silica gel is produced by reacting a silicic acid salt with an inorganic acid so that SiO₂ concentration becomes 10-20wt.% and subjecting the produced silica hydrosol to gelation, the resultant gel to water washing, hydrothermal treatment with water having pH 2-8 and 20-100 ° C temperature and acid treatment with an inorganic acid or an organic acid having pH2-5 and pulverizing the treated gel so as to become 5-30μm average particle diameter, drying the gel at 100-1000° C for 1-100sec and baking the gel at 400-800° C for 10sec to 10hr. The component which becomes the cause of cloudiness can be removed in high efficiency from beer by bringing the silica gel into contact with beer and separating the silica gel from the beer.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 30.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3316325

[Date of registration] 07.06.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-173137

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C 1 2 H 1/02				
C 0 1 B 33/14				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-316005	(71) 出願人	000237112 富士シリシア化学株式会社 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地
(22) 出願日	平成8年(1994)12月20日	(71) 出願人	000253503 麒麟麦酒株式会社 東京都中央区新川二丁目10番1号
		(72) 発明者	伊藤 聡弘 宮崎県日向市大字日知屋字本原16303-3 富士シリシア化学株式会社テクニカルセ ンター内
		(74) 代理人	弁理士 足立 勉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビール安定化処理用シリカゲル及びその製造方法並びにビールの安定化処理方法

(57) 【要約】

【目的】 ビールの湿潤防止効果が高いシリカゲルと、その製造方法並びにビールの安定化処理方法を提供すること。

【構成】 本発明のシリカゲルは、温度400～800℃で、10秒～10時間焼成されてなり、比表面積 700～1000m²/g、細孔容積 1.1～1.6ml/g、平均細孔径 6～10nmの物性を有し、単位重量当りの吸着能がきわめて高い。このシリカゲルは、SiO₂濃度が10～20重量%となるように珪酸塩と無機酸とを反応させ、生成したシリカヒドロゾルをゲル化し、次に水洗、pH 2～8、温度20～100℃の水で水熱処理、pH 2～5の無機酸又は有機酸で酸処理し、次に5～30μmの平均粒子径となるように粉碎、温度100～1000℃で1～100秒間乾燥し、温度400～800℃で、10秒～10時間焼成して製造される。このシリカゲルをビールと接触させてシリカゲルをビールから分離すると、ビールから湿潤原因成分を高い効率で除去できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 温度400～800℃で、10秒～10時間焼成されてなり、比表面積700～1000m²/g、細孔容積1.1～1.6ml/g、平均細孔径6～10nmの物性を有することを特徴とするビール安定化処理用シリカゲル。

【請求項2】 SiO₂濃度が10～20重量%となるように珪酸塩と無機酸とを反応させて生成したシリカヒドロゾルをゲル化し、得られたシリカヒドロゲルを水洗、pH2～8、温度20～100℃の水で水熱処理、およびpH2～5の無機酸又は有機酸で酸処理し、該水洗、水熱処理、および酸処理されたシリカヒドロゲルを、5～30μmの平均粒子径となるように粉碎、温度100～1000℃で、1～100秒間乾燥し、温度400～800℃で、10秒～10時間焼成することを特徴とする請求項1記載のビール安定化処理用シリカゲルの製造方法。

【請求項3】 請求項1記載のビール安定化処理用シリカゲルとビールとを接触させた後、前記シリカゲルを前記ビールから分離することを特徴とするビールの安定化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ビールの混濁安定性を改善するために用いられるシリカゲルとその製造方法並びにビールの安定化処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、シリカゲルを用いてビールの混濁を防止するビール安定化処理方法が知られている。また、この様な安定化処理に用いるシリカゲルとして、例えば、特公昭63-38188号、特開平5-70120号、特開平5-97421号等には、種々の物性に調整されたシリカゲルが開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来のシリカゲルでは、ある程度の混濁防止効果があるものの、まだ十分に満足できる効果は得られていなかった。そのため、所望の効果を得るには多量のシリカゲルを必要とし、結果としてコスト高になると共に、ビールあたりの産業廃棄物が多くなるという問題があり、混濁防止効果の向上に寄与する物性について、更に厳密に物性値を選択する必要がある。

【0004】ところで、シリカゲルの比表面積、細孔容積、平均細孔径等といった物性は、一方を変えると他方も変化するという互いに従属的な関係を有する。そのため、上記従来技術において、ある物性について混濁防止効果が向上する様に改善がなされていたとしても、従属的に変化する他の物性が混濁防止効果を低下させる様に作用し、結果として十分に効果が上がっていない可能

性がある。したがって、混濁防止効果の向上に寄与する物性を突き止めた上で、それらの物性の各々がすべて改善されるようにシリカゲルを調整できれば、混濁防止効果が従来よりも著しく向上すると期待される。

【0005】そこで、本発明は、ビールの混濁防止効果の向上に寄与する物性がバランス良く改善されたシリカゲルとその製造方法並びにビールの安定化処理方法を提供し、より少量のシリカゲルでビール安定化処理ができるようにすることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するため、本発明のビール安定化処理用シリカゲルは、温度400～800℃で、10秒～10時間焼成されてなり、比表面積700～1000m²/g、細孔容積1.1～1.6ml/g、平均細孔径6～10nmの物性を有することを特徴とする。

【0007】ここで、シリカゲルの焼成温度が、400℃より低い場合には、シリカゲルの吸着能が十分に向上しない。一方、800℃より高い場合には、シリカゲル表面がある程度良好に改質されるものの、シントラリングによる表面積や細孔容積の低下を招きやすく、特に、他の物性（比表面積、細孔容積、平均細孔径等）を本発明で必要と考える最適値に制御することが容易ではなくなるので望ましくない。また、シリカゲルの焼成時間が10秒よりも短いとシリカゲル表面が十分に改質されず、一方、10時間より長くてもそれ以上の改質は見込めない。更に、本発明において、シリカゲルの比表面積は大きいほど望ましく、比表面積が700m²/g以下の場合には、既存のビール安定化処理用シリカゲルよりも格段に吸着能を向上させることは難しい。但し、比表面積を1000m²/g以上にすることは、工業的な製造が困難となるため現実的ではない。また更に、シリカゲルの平均細孔径が6nm以下の場合には、著しい吸着能の低下が見られ、一方、細孔径を10nm以上にすると、700m²/g以上といった大きな比表面積を維持することが困難になる。加えて、比表面積、平均細孔径、及び細孔容積は、互いに従属的な関係を有するため、細孔容積については、平均細孔径及び比表面積を上述の如き範囲に制御する場合、工業的に製造可能な範囲として1.1～1.6ml/g程度が妥当である。

【0008】また、本発明のビール安定化処理用シリカゲルの製造方法は、SiO₂濃度が10～20重量%となるように珪酸塩と無機酸とを反応させて生成したシリカヒドロゾルをゲル化し、得られたシリカヒドロゲルを水洗、pH2～8、温度20～100℃の水で水熱処理、およびpH2～5の無機酸又は有機酸で酸処理し、該水洗、水熱処理、および酸処理されたシリカヒドロゲルを、5～30μmの平均粒子径となるように粉碎、温度100～1000℃で、1～100秒間乾燥し、温度

400~800℃で、10秒~10時間焼成することを特徴とする。

【0009】更に、本発明のビールの安定化処理方法は、本発明のビール安定化処理用シリカゲルとビールとを接触させた後、前記シリカゲルを前記ビールから分離することを特徴とする。

【0010】

【作用、及び効果】上記本発明のビール安定化処理用シリカゲルは、温度400~800℃で、10秒~10時間焼成され、かつ、比表面積700~1000m²/g、細孔容積1.1~1.6ml/g、平均細孔径6~10nmという、比表面積と平均細孔径との双方が共に比較的大きい物性を有している。これは、本発明者らが鋭意検討の結果、ある程度以上の平均細孔径が確保されれば、比表面積が大きいほど単位重量当りの吸着能が向上することを思いだし、比表面積と平均細孔径との双方が大きくなるように製造条件を種々調整した結果、完成されたものである。一般に、比表面積が大きいシリカゲルは平均細孔径が小さくなる傾向があり、混濁原因成分が細孔内に侵入しにくくなるため、実質的に吸着に關与できる表面積が大きくなってはおらず、期待するほどの効果が得られなかったと考えられる。これに対し、上記本発明のビール安定化処理用シリカゲルによれば、実質的に吸着に關与できる表面積が大きいので、単位重量当りの吸着能がきわめて高く、シリカゲルの使用量を少なくしても優れた混濁防止効果が得られる。

【0011】次に、本発明のシリカゲルの製造方法では、まず、SiO₂濃度が10~20重量%となるように珪酸塩と無機酸とを反応させて生成したシリカヒドロゾルをゲル化する。ここで、SiO₂濃度が低すぎると、ゲル化に時間がかかり過ぎたり、水分が多くなるため、後で実施する水洗や乾燥の効率が悪くなり、工業的に見て実用的でない。また、SiO₂濃度が高すぎると、過度に急速なゲル化が起きて均一な物性のシリカヒドロゲルが得られない可能性がある。なお、珪酸塩としては、珪酸钠ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸アンモニウム等が挙げられるが、工業的には珪酸钠ナトリウムが多く使われている。また、無機酸としては、硫酸、硝酸、塩酸等が挙げられるが、一般的には硫酸が用いられる。

【0012】次いで、上記工程により得られたシリカヒドロゲルを水洗すると、シリカヒドロゲルに含まれる無機酸塩が除去される。そして、pH2~8、温度20~100℃の水で水熱処理すると、平均細孔径および細孔容積が増大する。ここで、水熱処理の条件に合致する条件で水洗すれば、水洗および水熱処理は同時に実施可能である。水熱処理の条件については、上記の通りであるが、pHあるいは温度が高いほど比表面積の低下が大きくなる傾向があり、一方、pHあるいは温度が低いほど処理時間が増大する傾向があるため、両者のバランスを考慮すれば、pH6~8、5、温度40~60℃で水熱

処理することが望ましい。更に、pH2~5の無機酸又は有機酸で酸処理すると、更に平均細孔径および細孔容積の増大が図られる。上記水熱処理では、シリカゲルの一次粒子の溶解析出により、比表面積の低下を伴って平均細孔径および細孔容積の増大がなされるが、本酸処理では、pHが低い状態にあるため、一次粒子の溶解析出量が抑制され、一次粒子の結合部位の微小な接合面でのみ重合が起こり、比表面積の低下は非常に緩やかに起こり、平均細孔径および細孔容積の増大がなされる。それと共に、一次粒子の結合部位の微小な接合面での強度が増大し、シリカゲルの構造が安定して強度も増大する。なお、上記水熱処理において、pH2~5に調整すれば、前述の通り処理時間は増大するものの、酸処理の条件に合致するので水熱処理と酸処理とを同時に実施でき工程を簡素化できる。

【0013】つまり、これら水洗、水熱処理、および酸処理の3つの工程は、この順序で順次実施することも、この内の連続する2つ又は全部の工程を同時に実施することもできる。但し、連続する2つ又は全部の工程を同時に実施する場合には、各工程における処理条件が互いに有効な範囲に制限する必要があるため、この制限によって必要な処理時間は長くなる。

【0014】以上の工程により得られたシリカヒドロゲルは、平均細孔径、細孔容積、および比表面積のいずれもが比較的大きいが、この物性を後に続く工程において維持できなければ、最終的に平均細孔径、細孔容積、および比表面積のいずれもが大きいシリカゲルは得られない。

【0015】そこで、本発明では、次にこのシリカヒドロゲルを、5~30μmの平均粒子径となるように粉碎、温度100~1000℃で、1~100秒間乾燥する。粉碎および乾燥の工程は、この順序または同時に実施できるが、順次実施した方が物性の制御は楽である。但し、同時に実施すれば工程の簡素化を図れるという利点はある。乾燥後に粉碎すると十分に細孔容積が大きにならない場合があり望ましくない。乾燥温度と乾燥時間とは互いに反比例的な関係で設定されるが、いずれにしても本発明では、従来の多くのシリカゲルの製法に比べて、比較的急速かつ完全に乾燥を行っている。これは、乾燥時間が長くなると、シリカゲルに含まれる水がゆっくりと減少するため、水の表面張力等が作用してシリカゲルの細孔構造が崩れ、細孔容積の低下を招く恐れがあると考えられるためである。また、完全に乾燥を行うのは、次の焼成工程において、表面積低下等の物性変化を抑えるためである。即ち、ビール安定化処理用シリカゲルにおいては、従来より焼成によって吸着能が改善されることが知られているが、シリカゲルが含水している場合、焼成工程では、水の表面張力により細孔容積の低下が起こり、また、水と熱による水熱重合により表面積低下が起こることがある。特に、含水量の多いシリカゲル

を焼成するとこの傾向は顕著になる。これに対し本発明においては、まず、酸処理によりシリカゲルの細孔構造の強化と、表面の酸性質により耐熱性が向上している。しかも、焼成前にシリカゲルを急速乾燥することによって含水量を予め低下させてあるので、焼成を施してもシリカゲルの細孔構造がきわめて崩れにくい。つまり、本発明によれば、最後に、温度400～800℃で、10秒～10時間焼成されるが、この時も、平均細孔径や細孔容積の低下が非常に起きにくい。

【0016】この結果、比表面積および平均細孔径のいずれもが比較的大きい焼成されたシリカゲル、より具体的には、比表面積700～1000m²/g、細孔容積1.1～1.6ml/g、平均細孔径6～10nmの物性を有する焼成されたシリカゲルを製造することができる。

【0017】次に、本発明のビールの安定化処理方法によれば、シリカゲルの単位重量当りの吸着能力がきわめて高いので、従来よりも少ない量でも優れた混濁防止効果が得られ、シリカゲルの使用量を削減でき、結果としてコストが低下し、ビールあたりの産業廃棄物が減少する。

【0018】

【実施例】以上説明した本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下に本発明の好適な実施例を説明する。

(1) 平均細孔径、細孔容積、比表面積についての検討実験（予備実験1）

まず、平均細孔径の違いによる表面積あたりの吸着能力を検討するため、種々の物性を有するシリカゲルを試験サンプルとして作製し、各シリカゲルの総表面積量が一定となるように、各シリカゲルの添加量を決定して比較を行った。

【0019】ここで用いるシリカゲルの各物性値の測定・算出は、以下のようにして行った。

・比表面積A_s [m²/g] は、シリカゲル試料を180℃でオープン乾燥し、簡便窒素吸着法（迅速表面積測定装置SA-1000、柴田科学器工業株式会社製）により決定した。

【0020】・細孔容積V_o [ml/g] は、水による滴定法で決定した。一般的に、細孔容積は、窒素吸着等温線から求められることが多いが、シリカゲルの細孔径が大きい場合、窒素吸着等温線から正確な細孔容積を求めることはできない。そこで、本実施例においては、1

80℃にて賦活した試験サンプルを約100mlのマヨネーズ瓶に5g秤量し、水を滴下して粉体が舞い上がらなくなったところを終点として細孔容積とした。

【0021】・平均細孔径APD [nm] は、次式により決定した。

【0022】

【数1】APD [nm] = (4000 × V_o) / A_s
・シラノール基数は、180℃乾燥後の重量を基準にして、950℃までの灼熱減量を測定し、その減量をシラノールが脱水したと考えて水1分子がシラノール2個に相当したと過程することにより、算出した。

【0023】・シリカゲル添加量は、次の計算により算出した。

【0024】

【数2】添加量 = (標準サンプルの比表面積 / 試験サンプルの比表面積) × 標準添加量

なお、標準サンプルは、比表面積が600m²/g、細孔容積が1.30ml、平均細孔径が8.7nmのシリカゲルを使用し、標準添加量は500ppmとした。

【0025】また、吸着能力は、SASPL（飽和硫酸沈澱限界）による相対的蛋白吸着性能によって比較することとした。具体的には、試験サンプルで処理したビールのSASPL値S、標準サンプルで処理したビールのSASPL値C、未処理のビールのSASPL値Bから、次の計算により相対的SASPL値を算出した。この値を用いれば、試験に使用するビールが異なっていたとしても、一定の標準サンプルのシリカゲルを用いてさえいけば、常に横並びの評価が可能となる。本明細書中の標準サンプルはすべて前記のものを使用した。

【0026】

【数3】

$$\frac{S - B}{C - B} \times 100$$

【0027】なお、SASPL値とは、ビール試料50mlを攪拌下、飽和硫酸溶液を滴下し、660nmでの濁度を連続的に観察し、濁度が急に増加し始めた時点までの飽和硫酸溶液量のことをいう（James, S. Hough, MBAA Technical Quarterly, 13, 34, [1976]参照）。

【0028】比較結果を表1に示す。また、平均細孔径を横軸、相対的SASPL値を縦軸にとったグラフを図1に示す。

【0029】

【表1】

No.	比表面積 (m^2/g)	細孔容積 (ml/g)	細孔径 (nm)	添加量 (ppm)	相対的SASPL値 (%)
1	702	0.40	2.3	427	2.2
2	614	0.62	4.0	485	65
3	461	0.75	5.5	651	99
4	346	1.01	12	857	101
5	233	1.01	17	1298	101
6	201	0.97	19	1493	105
7	174	0.96	22	1724	109

【0030】表1及び図1から明らかなように、添加したシリカゲルの総表面積が同じである場合、所定以上の平均細孔径があれば、ビール試料の相対的SASPL値についてはほぼ一定の値になり、平均細孔径が所定以下になると、相対的SASPL値が急激に低下することがわかる。特に、図1で見ると、平均細孔径が6nmの辺りを屈曲点とするグラフとなっているので、平均細孔径を6nm以上に維持しないと、混濁原因となるコロイド成分が細孔内に浸入しにくくなり、結果として吸着効果が低下する可能性があると考えられる。また、平均細孔径が6nm以上であれば、ほぼ一定の効果を得られることから、細孔による毛細管凝集のような吸着機構はあまり作用しておらず、主としてシリカ表面との親和性による物理化学的な吸着機構によって、混濁原因コロイド成分が吸着されていると推測される。即ち、平均細孔径が小さすぎる場合は、コロイド成分が細孔に侵入できないため、吸着に寄与する表面積が実質的に低下して効果が落

ちるものの、コロイド成分が侵入可能な細孔径があれば、細孔径の違いによる効果の差はなく、ある大きさの細孔径があれば、シリカゲルの比表面積をできる限り高くした方が、単位重量あたりの吸着能は高くできると考えられる。

(2) 焼成温度についての検討実験（予備実験2）

次に、シリカ表面と混濁原因コロイド成分との親和性を向上させる方法について検討した。

【0031】シリカ表面には、シラノール基が存在しており、混濁原因コロイド成分と表面との親和性には、シラノール基が重大な役割を果たしていると考えられる。そこで、焼成処理によるシラノール基数の変化と相対的SASPL値の関係を検討した。尚、焼成時間は、いずれも4時間である。

【0032】

【表2】

No.	比表面積 (m^2/g)	細孔容積 (ml/g)	細孔径 (nm)	添加量 (ppm)	焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	シラノール基 数 (nmol/g)	相対的 SASPL 値(%)
8	346	1.01	12	857	200	6.1	101
9	340	1.00	12	882	300	5.5	99
10	342	1.04	12	877	400	5.0	110
11	349	1.01	12	860	500	4.0	120
12	281	1.02	15	1058	700	4.1	130
13	265	0.98	15	1132	900	0.5	133

【0033】表2からは、焼成温度を400 $^{\circ}\text{C}$ 以上にすると、相対的SASPL値が高くなることがわかる。焼成により吸着能が向上する作用については、必ずしも明確ではないが、焼成温度が高くなるに従ってシラノール基数が少なくなる傾向があることから、シラノール基の減少に伴って、吸着能が低い水素結合性シラノール基が整理され、実質的に吸着に作用するシラノール基は増大していると推測される。また、焼成温度を900 $^{\circ}\text{C}$ にすると極端にシラノール基が減少するが、相対的SASPL値の低下を招かないことがわかる。これは、混濁原因コロイド成分が、隣接するシラノール基間の距離に比べ

てきわめて大きいので、シラノール基数と混濁原因コロイド成分とが一对一で結びつくわけではないためと考えられる。以上のことから、ある程度以上の温度で焼成すれば、単位表面積あたりの吸着能は改善されることがわかった。

(3) ビール安定化処理用シリカゲルの調製

以上の2つの検討実験の結果から、ビール安定化処理には、ある程度以上の平均細孔径と、できる限り大きい比表面積を有する焼成されたシリカゲルが、有効であると考えられる。そこで、焼成後の平均細孔径を6nm以上、比表面積を700 m^2/g 以上に制御することを目

標に、以下の方法でシリカゲルの製造を行った。

【実施例1】 SiO_2 濃度が20重量%となるように、硫酸ナトリウムと硫酸とを強力な剪断力を有する混合機中に投入し、過剰酸濃度1.0規定の均一なシリカヒドロゾルを調整した。このシリカヒドロゾルを2時間室温にて放置し、均一な塊状のシリカヒドロゲルを得た。次に、このシリカヒドロゲルをpH7.5、水温40℃の工業用水にて10時間水洗して、硫酸ナトリウムの除去を行い、続いてpH7.5、水温70℃の工業用水中で7時間の水熱処理を行い、更にpH2.5の硫酸中に15℃、5時間浸漬して酸処理を行った。

【0034】次に、得られたシリカヒドロゲルをACMミルで、13 μm の平均粒子径となるように粉碎し、フラッシュドライヤーで温度700℃の熱風にて、滞留時間約8秒で乾燥した。最後に、棚式焼成炉にて温度500℃で、4時間焼成を行った。

【0035】この結果、以下の物性を有するシリカゲルが得られた。

- ・比表面積740 m^2/g
- ・細孔容積1.30 ml/g
- ・平均細孔径7.0 nm
- ・シラノール基数2.45/ nm^2

このシリカゲルで処理したビール試料の相対的SASP値を測定したところ、添加量500ppmで148%であった。

【実施例2】 SiO_2 濃度が20重量%となるように、硫酸ナトリウムと硫酸とを強力な剪断力を有する混合機中に投入し、過剰酸濃度1.0規定の均一なシリカヒドロゾルを調整した。このシリカヒドロゾルを2時間室温にて放置し、均一な塊状のシリカヒドロゲルを得た。次に、このシリカヒドロゲルをpH7.5、水温40℃の工業用水にて10時間水洗して、硫酸ナトリウムの除去を行い、続いてpH7.5、水温60℃の工業用水中で10時間の水熱処理を行い、更にpH2.5の硫酸中に55℃、5時間浸漬して酸処理を行った。

【0036】次に、得られたシリカヒドロゲルをACMミルで、13 μm の平均粒子径となるように粉碎し、フラッシュドライヤーで温度700℃の熱風にて、滞留時間約8秒で乾燥した。最後に、棚式焼成炉にて温度500℃で、4時間焼成を行った。

【0037】この結果、以下の物性を有するシリカゲルが得られた。

- ・比表面積802 m^2/g
- ・細孔容積1.37 ml/g
- ・平均細孔径8.8 nm
- ・シラノール基数2.4/ nm^2

このシリカゲルで処理したビール試料の相対的SASP値を測定したところ、添加量500ppmで156%であった。

【0038】以上2つの実施例から明らかなように、上

記工程により製造されたシリカゲルは、平均細孔径および比表面積が共に大きく、これらのシリカゲルで処理されたビールは、いずれもきわめて優れた相対的SASP値を示すことがわかる。次に、特に優れた相対的SASP値を示した実施例2のシリカゲルを用いて処理したビールの特性の評価を行った。

【0039】まず、パイロットプラント(2kl規模)で製造した若ビールを、約1ヶ月間貯蔵タンクで後発酵・熟成させた後、上記実施例2のシリカゲルをビール1キログラムあたり500gの割合で、ボディフィードの一部として濾過助剤と共に添加した。ビールとシリカゲルとを10分間接触させた後、濾過面積0.2 m^2 、濾過流速500リットル/ m^2/hr のケイソウ土濾過機により、2℃で4時間濾過して瓶詰した(以下、このビールを試験用ビール1という)。また、比較のため、上記実施例2のシリカゲルに代えて、ビール安定化処理用として市販されているシリカゲル(製品名:サイロビュート30;富士シリシア化学(株)製)を用いて、同様にビールを瓶詰した(以下、このビールを比較用ビール1という)。ケイソウ土濾過機における濾過性を表3に示す。

【0040】

【表3】

	差圧上昇速度 [$\text{kg}/\text{cm}^2/\text{hr}$]	濾過出濁度 [ppm]
試験用ビール1	0.14	0.4
比較用ビール1	0.15	0.3

【0041】以上の結果から、上記実施例2のシリカゲルを使用して濾過した場合でも、ケイソウ土濾過機の差圧上昇速度は、標準シリカゲルを使用した通常濾過と同等であり、また、濾過機の出口部分での濁度(濾過出濁度)を濁度計(モニテック社製)で経時的に測定したが問題はなく、濾過については通常通り問題なく行えると判断された。

【0042】次に瓶詰された2つのビールの特性を以下の方法によって評価した。

- ①当日濁度:瓶詰した当日のビールの濁度を20℃の温度でヘイズメーターにより測定した。
- ②50℃2週間保存濁度:瓶詰したビールを50℃の恒温槽に入れ、2週間保存して劣化を促進させた後、温度を20℃としてビールの濁度をヘイズメーターにより測定した。
- ③50℃2週間保存後寒冷混濁:上記50℃保存後ビールを、更に0℃の恒温水槽に入れ、24時間寒冷混濁を析出させた後、0℃で混濁をヘイズメーターにより測定した。
- ④全窒素:ケルダール法により、ビール中の蛋白質を加水分解して窒素分を測定した。

- ⑥ポリフェノール：EBC法にしたがって測定した。
 ⑦色度：EBC法にしたがって測定した。
 ⑧泡量：8℃のビールをグラス上30cmの高さからグラスに注ぎ、泡がグラスの上端に達したときの泡量をグラスのメモリにより読み取った。
 ⑨泡持ち：上記⑧で生成した泡が崩壊し、薄くなった泡層を決められた光が透過し始めるまでの時間を測定し

た。

- ⑩ビール香味：試験用ビールと比較用ビールとを、ペアテストおよびトライアングルテストにて比較試験した。

【0043】以上の評価による結果を表4に示す。

【0044】

【表4】

	試験用ビール1	比較用ビール1
①当日濁度[EBCf.u.]	0.31	0.31
②50℃2週間保存後濁度[EBCf.u.]	0.47	0.67
③50℃2週間保存後冷却濁度[EBCf.u.]	8.7	13.4
④全窒素[mg/100g]	51.8	52.1
⑤総ポリフェノール[mg/l]	169	173
⑥色度[EBC]	5.7	5.5
⑦泡量[ml]	108	100
⑧泡持ち[sec]	182	166
⑨ビール香味	両者共に同等	

【0045】以上の結果から、上記実施例2のシリカゲルによれば、優れた能力で混濁原因コロイド成分を除去することができ、香味、泡特性といった他の有用なビール特性を失わないことがわかる。次に、上記実施例2のシリカゲルの使用量を35%削減し、添加濃度325ppmとした時の安定化効果を、上記市販シリカゲルを500ppm添加した場合と比較した。

【0046】即ち、パイロットプラント（2kl規模）で製造した若ビールを、約1ヶ月間貯蔵タンクで後発酵・熟成させた後、上記実施例2のシリカゲルをビール1キロリットルあたり325gの割合で、ボディフィードの一部として濾過助剤と共に添加した。ビールとシリカゲルとを10分間接触させた後、濾過面積0.2m²、濾過流速500リットル/m²/hrのケイソウ土濾過機により、2℃で4時間濾過して瓶詰した（以下、このビールを試験用ビール2という）。また、比較のため、上記実施例2のシリカゲルに代えて、上記市販シリカゲル（製品名：サイロピューター30；富士シリシア化学

（株）製）をビール1キロリットルあたり500gの割合で添加し、以下同様の方法でビールを瓶詰した（以下、このビールを比較用ビール2という）。ケイソウ土濾過機における濾過性を表5に示す。

【0047】

【表5】

	蒸気上昇速度 [kg/cm ² /hr]	濾過比濁度 [ppm]
試験用ビール2	0.15	0.4
比較用ビール2	0.18	0.4

【0048】以上の結果から、濾過性については特に問題が認められなかった。次に瓶詰された2つのビールの特性を、上記と同様の方法によって評価した。評価結果を表6に示す。

【0049】

【表6】

	試験用ビール2	比較用ビール2
①当日濃度[EBCf.u.]	0.31	0.32
②50℃2週間保存後濃度[EBCf.u.]	0.68	0.67
③50℃2週間保存後凍冷濃度[EBCf.u.]	13.2	13.2
④全窒素[mg/100g]	56.3	56.1
⑤総ポリフェノール[mg/L]	210	211
⑥色度[EBC]	5.5	5.5
⑦泡量[ml]	96	94
⑧抽出時間[sec]	180	175
⑨ビール香味	両者共に同等	

【0050】以上の結果から、従来に比べて少ない量でも同等の効果が得られることがわかる。この様に、上記実施例2のシリカゲルを用いれば、シリカゲルの使用量を減らしても濾過性には全く問題がなく、また、ビールの安定化効果は従来と同等に維持できる。したがって、ビールの安定化に必要なシリカゲルの量が削減されて、シリカゲルにかかっていたコストが低減され、また、濾過の際においては濾過機内のスラッジスペースが埋まるまでの時間が延長されて生産性が向上し、更に、産業廃

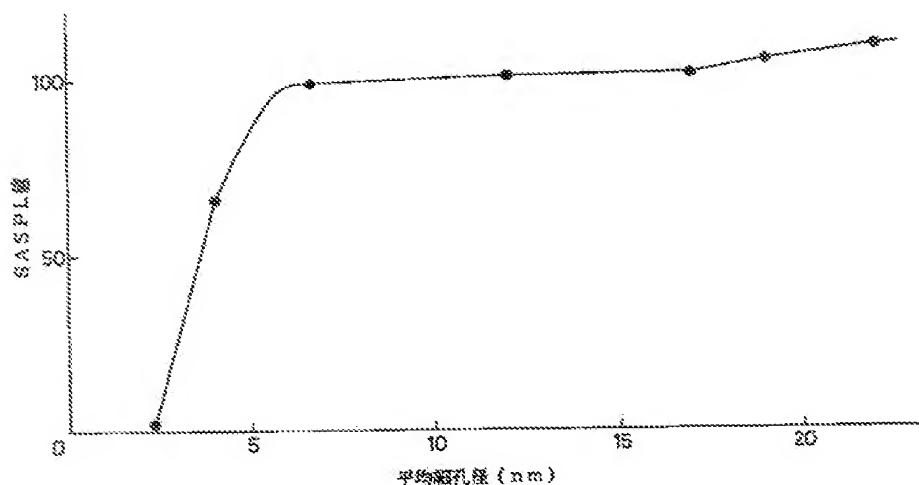
棄物となる使用済みのシリカゲルの量も減少するという優れた効果を奏する。

【0051】以上本発明の実施例について説明したが、本発明はこうした実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、種々なる態様で実施し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】 平均細孔径と相対的SASPL値との関係を表すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 伸二

宮崎県日向市大字日知屋字木原16303-3
富士シリシア化学株式会社テクニカルセ
ンター内

(72)発明者 岡田 明彦

神奈川県横浜市鶴見区生麦1-17-1 麒麟
麦酒株式会社横浜工場内

(72) 発明者 石渡 敏久

神奈川県横浜市鶴見区生麦1-17-1 麒麟
醸造酒株式会社横浜工場内